

High Temperature Gas Leak Behavior of Glass-Ceramic Fiber Composite Seals for SOFC Applications

Jae Chun Lee,[†] Hyuk Chon Kwon, Young Pil Kwon, Sung Park, Jin Sik Jang,*
Jongho Lee,** Joosun Kim,** and Hae-Won Lee**

Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Kyunggi-do 449-728, Korea

*Byucksan Corp., Kyunggi-do 469-881, Korea

**Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 1, 2005; Accepted November 20, 2005)

SOFC용 유리-세라믹섬유 복합기밀재의 고온 기체누설 거동

이재춘[†] · 권혁천 · 권영필 · 박 성 · 장진식* · 이종호** · 김주선** · 이해원**

명지대학교 신소재공학과

*(주)벽산

**한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 20일 승인)

ABSTRACT

Glass composites containing ceramic fiber have been developed for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) seals. Effect of glass type, loading pressure and thermal cycle the leak rates of composite seals was investigated. Seal performance of two commercial glasses was compared with that of SiO₂-BaO-B₂O₃ glass synthesized in this work. The leak rate for seals made of pyrex[®] increases from ~0.0005 to ~0.004 sccm/cm as the gas pressure increases from 10 to 50 kPa. The soda lime silicate glass seal shows the leak rate two times higher than the one made of pyrex[®] or SiO₂-BaO-B₂O₃ glass. The viscosity of glass at the seal test temperature is presumed to affect the leak rate of the glass seal. As the applied loading pressure increases from 0.4 to 0.8 MPa at 750°C, the leak rate decreases from 0.038 to 0.024 sccm/cm for composite seals. It has been found that during 50 thermal cycles between 450°C to 700°C leak rates remained almost constant, ranging from 0.025 to 0.03 sccm/cm. The results showed an excellent thermal cycle stability as well as sealability of the glass matrix ceramic fiber composite seals.

Key words : Ceramic fiber, Glass, Seal, Leak rate, Solid oxide fuel cell

1. 서 론

고체산화물연료전지(SOFC)는 전해질 작동을 위해 공급되는 연료기체와 공기의 혼합 및 누출을 방지하기 위해 각 단위셀 과 셀 구성 요소간에 기밀을 필요로 한다.¹⁻⁹⁾ 유리 또는 결정화유리는 대표적인 기밀소재로 기밀성이 우수하여 초기 SOFC 스택 제작에 적용되어 왔다. 그러나 이들 기밀재를 단독으로 사용하는 경우, 유리구조 안정성이 약화되거나, 유리전이온도 이하에서 기밀접합된 부위와의 열팽창률 차이 또는 온도구배에 기인한 열응력에 의해 기밀유리가 취성파괴되는 문제점이 있다. 따라서 600°C 이상의 고온에서 작동되는 SOFC 스택 제작과 안전한 운전을 위해서 기밀성과 내구성을 모두 갖춘 기밀소재와 기밀방법 개발은 매우 중요한 문제로 인식되고 있다.¹⁰⁾ 취

근에 비음착(non-bonding)성인 마이카 탄성체(elastic mica)를 기밀소재로 활용하려는 연구가 진행되고 있다.^{11,12)} 연구결과, 탄성체인 마이카와 금속접촉자 간의 기체누설률을 감소시키기 위해서는 마이카 단독 사용으로는 어려우며 유리로 된 기밀층 삽입이 필요한 것으로 나타났다.¹³⁻¹⁷⁾

기밀성이 우수한 유리의 취성파괴를 완화시키기 위해 유리를 세라믹섬유로 보강하는 방법이 사용된다.¹⁸⁾ 유리를 기지로 하는 세라믹섬유 복합체는 유리 단독으로 이루어진 소재에 비해 강도 및 탄성, 열기계적 물성이 우수한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 SOFC 고온 기밀재로 유리-세라믹섬유 복합체 사용 가능성을 입증하기 위해 일차적으로 유리 종류와 하중 그리고 열싸이클 시험에 따른 기밀재의 고온 기체누설 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

시약급 원료를 사용하여 SiO₂-BaO-B₂O₃계 유리조성물 1450°C에서 용융, 급냉시켜 기밀유리를 제조하였다(Table 1).

[†]Corresponding author : Jae Chun Lee

E-mail : jcl@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6462 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Compositions and Dilatometric Properties of Both Commercial and Synthesized Bulk Glasses in This Study

Glass	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	ZrO ₂	CaO+MgO	T _g (°C)	T _s (°C)	CTE (ppm/°C) (100~450°C)
Pyrex	84.8	3.8	0.2	10.5	0.7	-	-	-	470	560	3.4
Soda-lime	71.1	15.2	0.5	-	0.2	-	-	13.0	500	545	9.0
BAS4	61	-	-	17	3	16.4	2.4	-	594	657	11.2
BAS6	45.5	-	0.4	31.2	3.4	17	2.6	-	575	600	8.0

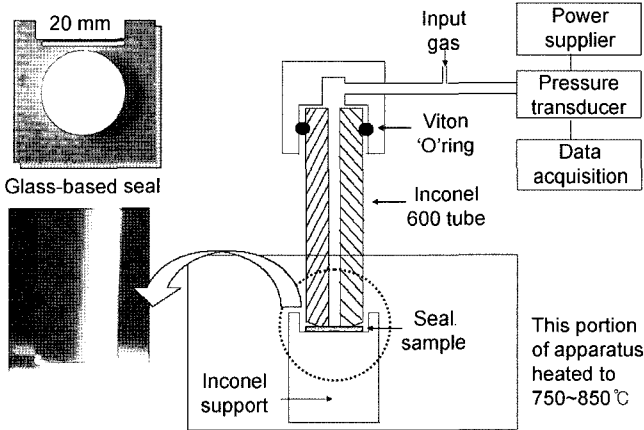


Fig. 1. Schematic drawing of seal test apparatus.

유리전이온도와 연화온도, 열팽창률은 열팽창측정장치를 이용한 열팽창곡선으로부터 측정하였으며 상업적으로 제조, 판매되는 소다라임실리카 유리(창유리)와 파이렉스 유리의 열물성 과 비교하였다. 승온속도와 시편에 가한 하중은 각각 10°C/min과 15 cN이었다. 기밀재는 각 유리분말과 세라믹 섬유를 혼합하여 지름과 두께가 각각 약 20 mm, 1 mm인 디스크 형태로 성형한 후, 850°C에서 2시간 소성하여 제조하였다.

기밀재의 고온기체 누설률은 자체 제작한 고온 기체누설률 시험장치(Fig. 1)를 이용하여 측정하였다.¹¹⁾ 기밀재를 인코넬로 제작한 튜브와 받침대 사이에 위치시킨 다음, 측정온도인 750~800°C로 가열한 후, 인코넬 튜브 내로 질소가스를 투입하였다. 기밀재의 기밀성능에 따라 주입된 질소기체의 압력은 기체 누설에 따라 시간에 따른 압력감소율이 다르게 나타나는데, 본 연구에서는 기체압력 감소를 1시간 동안 측정하였다. 압력감소 자료와 이상 기체 방정식을 이용하여, 표준상태의 기체누설률 L 은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$L = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_f - n_i}{t_f - t_i} = \frac{(p_f - p_i)V}{RT(t_f - t_i)}$$

여기서 n 은 기체몰수, T 는 기체온도, V 는 기체의 부피, R 은 기체상수, t 는 시간, p 는 압력을 각각 나타낸다. 첨자 f 와 i 는 각각 최종과 초기를 뜻하며, 계산된 기체누설률 L (standard cubic centimeters per minute at STP, sccm)을

시편의 누설길이로 고려하여, 정규화된 기체누설률(Normalized leak rate) 값을 구하였다. 한편, 측정온도에서 기밀재에 가해진 기체압력차와 하중은 각각 10~50 kPa와 0.1~0.8 MPa를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제조한 두 종류의 SiO₂-BaO-B₂O₃계 유리인 BAS4와 BAS6의 조성과 열기계적 물성을 상업용 유리인 소다라임실리카 및 파이렉스 유리와 비교하여 Table 1에 나타내었다. BaO를 함유한 두 종류의 유리는 상업용 유리에 비해 유리연화온도 T_g 가 약 50~100°C 높은 것을 알 수 있다. 또한 B₂O₃ 함량이 31.2%에서 17%로 감소함에 따라 열팽창계수는 8.0 ppm/°C에서 11.2 ppm/°C로 증가하였다.

세 종류의 유리를 사용하여 각각 제조된 기밀재를 사용하여 800°C에서 시험한 기체누설률 측정결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 기체압력이 증가함에 따라 기밀재의 누설률은 Darcy의 법칙에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 파이렉스 유리로 제조된 기밀재의 누설률은 기체압력이 10 kPa에서 50 kPa로 증가됨에 따라 약 0.0005 sccm/cm에서 0.004 sccm/cm로 증가한다. 소다라임실리카 유리로 제조된 기밀재의 누설률은 파이렉스 또는 SiO₂-BaO-B₂O₃계 유리에 비해 약 2배 높게 나타난다.

유리조성과 유리의 기밀성간의 관계를 연관 지을 수 있

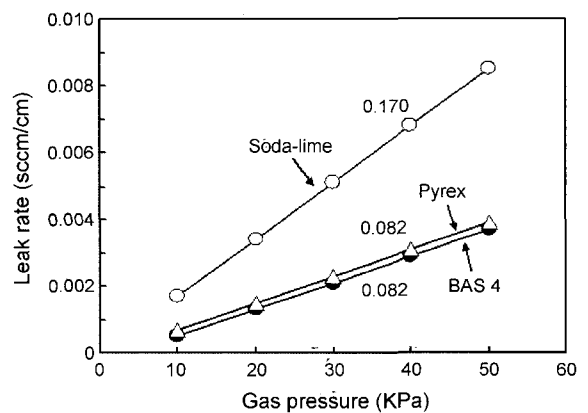


Fig. 2. Leak rate for the three types of glass as a function of gas pressure drop across the seal.

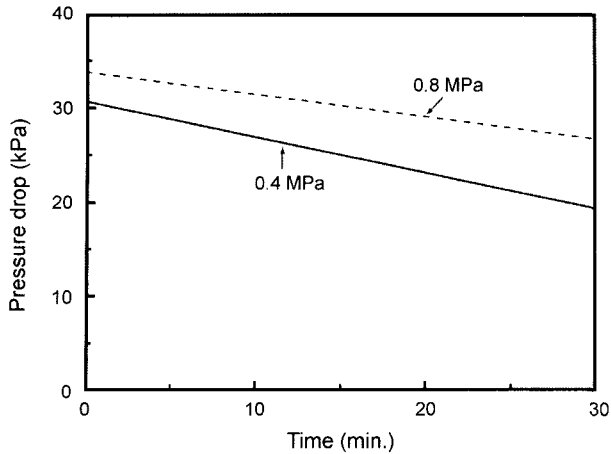


Fig. 3. Pressure decay curves as a function of elapsed time for a composite seal compressed at different pressure.

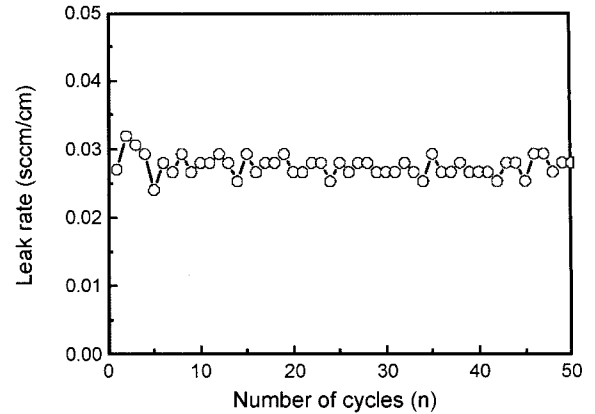


Fig. 4. Leak rates of a composite seal during thermal cycling.

는 연구보고는 알려져 있지 않다. 따라서 Fig. 2에 나타난 누설률 차이점을 정확하게 설명하기 어려우나, 유리의 고온 점성과 관련이 있을 것으로 추측된다. 파이렉스는 800~950°C 온도에서 점도가 $10^5 \sim 10^7$ P로서 온도에 따른 점진적인 점도변화로 인해 이 온도부근에서 기밀성능이 우수하다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 열팽창 곡선에 의해 측정된 유리의 연화온도는 유리의 점성유동을 나타내는 척도로 생각할 수 있다. 따라서 Fig. 2에 나타난 누설률을 Table 1에 나타난 각 유리의 연화온도와 관련시켜 해석하면, 유리의 연화온도가 제일 낮은 소다라임실리카 유리의 누설률이 가장 크음을 알 수 있다. 한편, 파이렉스 유리보다 연화온도가 약 100°C 높은 BAS4 유리의 경우, 두 유리가 나타내는 누설률이 유사한 이유는 800°C에서 두 유리의 고온 점도가 유사하기 때문으로 추측된다.

시편에 가해진 하중이 상이한 경우에 대한 누설시험결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 이 자료로부터 기체누설률을 계산한 결과, 750°C에서 시편에 가해진 하중이 0.4 MPa에서 0.8 MPa로 2배 증가됨에 따라 누설률은 약 0.038 sccm/cm에서 0.024 sccm/cm로 약 63% 감소하였다. 이러한 시험결과는 유리의 점탄성 특성으로 인하여, 하중압력 증가에 따라 용융유리와 금속면과의 밀착성이 향상되기 때문으로 판단된다. 열팽창률이 13.3 ppm/°C인 인코넬 파이프에 접합된 BAS4/섬유 복합기밀재의 열사이클 시험결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 기밀접합된 시편을 750°C로 가열, 유지시킨 후, 누설시험을 1시간 진행한 다음, 유리의 탄성영역인 400°C로 냉각시킨 후, 다시 750°C로 가열하고 이 온도에서 누설시험을 실행하는 시험을 50회 반복하였다. 열사이클 시험 동안 기체누설률은 약 0.025~0.03 sccm/cm 범위를 나타내었다. 이 실험결과는 기밀성을 나타내는 유리에 의해서 탄성과 점탄성 영역인 450~750°C 온도영역에서 인코넬 파이프와 기밀재 간의 기밀이 지속

적으로 이루어지고 있음을 뜻한다. 더욱이 기밀유리와 인코넬 튜브간의 열팽창률 차이가 약 20% 있음에도 인코넬 튜브와 기밀재간의 열팽창률 차이에 의한 기밀시편의 파손은 발생하지 않았다.

4. 결 론

유리와 알루미늄실리케이트 세라믹 단섬유로 이루어진 복합체를 고체산화물연료전지의 기밀재로 제조하여 유리, 기밀재 조성, 가스압 변화에 따른 750~800°C에서의 기체누설률을 분석하였다. 단기 열사이클 시험을 통한 고온 기체누설률 시험결과는 본 연구를 통해 설계, 제조된 세라믹섬유강화 유리복합 소재가 SOFC 기밀재로 유용하게 사용될 수 있음을 나타낸다. 연화온도가 상이한 유리로 제조된 기밀재의 고온 기체누설률 분석결과, 기밀온도에서 유리의 점성은 기체누설률에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 산업자원부 연료전지 핵심원천기술 개발 사업에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. P. S. Badwal and K. Foger, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review," *Ceram. Int.*, **22** 257-65 (1996).
2. O. Yamamoto, "Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects," *Electrochimica Acta*, **45** 2423-35 (2000).
3. P. H. Larsen, F. W. Poulsen, and R. W. Berg, "The Influence of SiO₂ Addition to 2MgO-Al₂O₃-3.3P₂O₅," *J. Non-Cryst. Solids*, **244** 16-24 (1999).
4. K. L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J. H. Meiser, and I. Bloom, "Glass-Ceramic Sealants for Solid Oxide Fuel Cells

- : Part I. Physical Properties," *J. Mater. Res.*, **11** [6] 1489-93 (1996).
5. C. Gunther, G. Hofer, and W. Kleinlein, "The Stability of the Sealing Glass AF45 in H₂/H₂O and O₂, N₂ Atmospheres," *Electrochemical Proc.*, **97-18** 746-56 (1997).
 6. K. Eichler, G. Solow, P. Otschik, and W. Schaffrath, "BAS (BaOAl₂O₃SiO₂)-Glasses for High Temperature Applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 1101-04 (1999).
 7. P. H. Larsen and P. F. James, "Chemical Stability of MgO/CaO/Cr₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-Phosphate Glasses in Solid Oxide Fuel Cell Environment," *J. Mater. Sci.*, **33** 2499-507 (1998).
 8. K. H. Lee, "A Study on Glasses and Glass-Ceramics as Sealing Materials for Flat-Plate Solid Oxide Fuel Cell Components(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [2] 151-62 (1998).
 9. J. S. Lee, M. J. Park, H. I. Shin, and J. C. Lee, "Properties of Glass-Ceramics in the System CaO-TiO₂-SiO₂ with the Additives of Al₂O₃, ZrO₂, and B₂O₃ for Use in the Solid Oxide Fuel Cells(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **5** [4] 336-40 (1999).
 10. J. S. Yu and J. C. Lee, "Seals for SOFC," *Ceramist*, **7** [6] 80-5 (2004).
 11. S. P. Simner and J. W. Stevenson, "Compressive Mica Seals for SOFC Applications," *J. Power Sources*, **102** [2] 310-16 (2001).
 12. Y. S. Chou and J. W. Stevenson, "Phlogopite Mica-Based Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells : Effect of Mica Thickness," *J. Power Sources*, **124** [2] 473-78 (2002).
 13. Y.-S. Chou, J. W. Stevenson, and L. A. Chick, "Ultra-Low Leak Rate of Hybrid Compressive Mica Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **112** [1] 130-36 (2002).
 14. Y. S. Chou, J. W. Stevenson, and L. A. Chick, "Novel Compressive Mica Seals with Metallic Interlayers for Solid Oxide Fuel Cell Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [6] 1003-07 (2003).
 15. Y. S. Chou and J. W. Stevenson, "Mid-Term Stability of Novel Mica-Based Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **115** [2] 274-78 (2003).
 16. Y. S. Chou and J. W. Stevenson, "Thermal Cycling and Degradation Mechanisms of Compressive Mica-Based Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **112** [2] 376-83 (2002).
 17. Y. S. Chou and J. W. Stevenson, "Novel Infiltrated Phlogopite Mica Compressive Seals for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **135** 72-8 (2004).
 18. J. Mencik, "Strength and Fracture of Glass and Ceramics," *Glass Science and Technology 12*, Elsevier Science Publishing (1992).
 19. X. Qi, F. T. Akin, and Y. S. Lin, "Ceramic-Glass Composite High Temperature Seals for Dense Ionic-Conducting Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **193** 185-93 (2001).